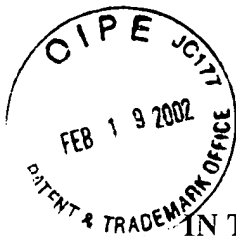


3



Attorney Docket No. Q67576
PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Huey-Huey LO, et al.

Appln. No.: 10/000,220

Group Art Unit: 1713

Confirmation No.: 9180

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: December 4, 2001

For: HIGH PERFORMANCE AQUEOUS POLYURETHANES AND METHODS OF
FABRICATING THE SAME

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to
priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to
acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Brett S. Sylvester", written over a horizontal line.

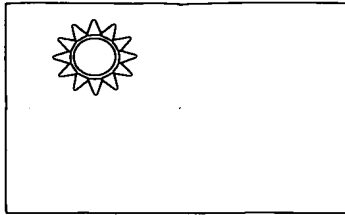
Brett S. Sylvester
Registration No. 32,765

SUGHRUE MION, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: Republic of China 090116443

Date: February 19, 2002

RECEIVED
FEB 20 2002
TC 1700



中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this
office of the application as originally filed which is identified hereunder：

申請日：西元 2001 年 07 月 05 日
Application Date

申請案號：090116443
Application No.

申請人：財團法人工業技術研究院
Applicant(s)

RECEIVED
FEB 20 2002
TC 1700

局長
Director General

陳明邦

發文日期：西元 2002 年 1 月 17 日
Issue Date

發文字號：09111000890
Serial No.

申請日期：

案號：

類別：

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	高性能水性聚胺酯及其製法
	英 文	High performance water-dispersible polyurethane and method thereof
二、 發明人	姓 名 (中文)	1. 羅蕙蕙 2. 陳菟湘
	姓 名 (英文)	1. Lo, Huey-Huey 2. Chen, Wan-Hsiang
	國 籍	1. 中華民國 2. 中華民國
	住、居所	1. 新竹市光復路二段321號 2. 新竹市光復路二段321號
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	1. 財團法人工業技術研究院
	姓 名 (名稱) (英文)	1. INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE
	國 籍	1. 中華民國
	住、居所 (事務所)	1. 新竹縣竹東鎮中興路四段一九五號
	代表人 姓 名 (中文)	1. 翁政義
	代表人 姓 名 (英文)	1.

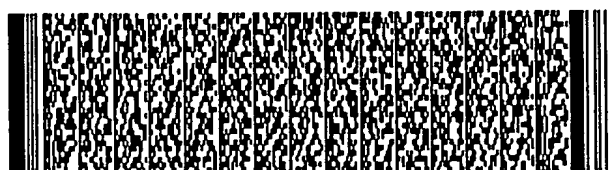


四、中文發明摘要 (發明之名稱：高性能水性聚胺酯及其製法)

本發明揭示一種高性能水性聚胺酯及其製法。本發明之水性聚胺酯中之聚胺酯，係由下列成分(a)~(c)以預聚合物混合法反應：(a) 10~40重量百分比之芳香族二異氰酸酯；(b) 30~80重量百分比之多元醇；(c) 1~15重量百分比之可形成親水性官能基之具活性氫之化合物；再以(d) 0.1~5重量百分比之具活性氫之鏈延長劑鏈延長而成。本發明藉由嚴密監控預聚合物分散至水中後之NCO含量，以克服末端基為芳香族異氰酸酯之預聚合物分散至水中時，異氰酸酯官能基與水大量反應而降低有效鏈延長之問題。所得之水性聚胺酯具有高儲存安定性與優異的機械性質。

英文發明摘要 (發明之名稱：High performance water-dispersible polyurethane and method thereof)

Disclosed are a high performance water-dispersible polyurethane and a method of making the same. The water-dispersible polyurethane of the invention is made by prepolymerizing the following components (a), (b), and (c): (a) 10-40 wt% of an aromatic diisocyanate; (b) 30-80 wt% of a polyol; and (c) 1-15 wt% of a compound having an active hydrogen and capable of forming a hydrophilic group; and chain-extending the prepolymer by (d) 0.1-5 wt% of



四、中文發明摘要 (發明之名稱：高性能水性聚胺酯及其製法)

英文發明摘要 (發明之名稱：High performance water-dispersible polyurethane and method thereof)

a chain extender having an active hydrogen. In the present invention, the NCO content is closely monitored when dispersing the prepolymer in water. By doing so, the problem of poor chain extension due to over consumption of terminal aromatic diisocyanate groups of the prepolymer by reacting with water is solved. The water-dispersible polyurethane thus obtained has high storage stability and superior mechanical properties.



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無

五、發明說明 (1)

發明領域：

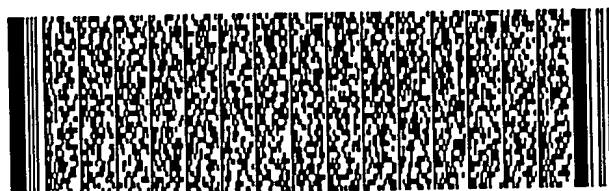
本發明是有關於一種水性聚胺酯(polyurethane; PU)及其製法，且特別是有關於一種高性能水性聚胺酯及其製法。

發明背景：

聚胺酯(PU)為一種高功能樹脂，但其中90%以上都含多量的有機溶劑，如二甲基醯胺(DMF)、甲苯等，在下游產業加工時，皆會造成環境的污染以及現場操作人員健康的威脅。但是隨著世界各國對環保的日益關切，以及相關污染防治法規的日益嚴苛，PU樹脂工業已在近年起了革命性的改變，也就是將原來高污染性的溶劑型PU樹脂，轉變成低污染性的水性樹脂。

傳統水性PU樹脂的製法，是將多元醇(Polyol)與一種親水性酸基，及二異氰酸酯(diisocyanate)在少量高沸點的有機溶劑中先進行預聚合物合成反應，再使用三級胺中和，使PU預聚合物具有離子性，將此具離子性之PU預聚合物進行水分散及鏈延長，便可以得到水性PU分散液。

但是在傳統的水性PU製程中，當預聚合物末端為脂肪族(aliphatic)異氰酸酯(isocyanate; $-NCO$)時，在預聚合物分散至水中的過程中，部分的 $-NCO$ 官能基會與水反應生成胺基(amine; $-NH_2$)而消耗掉，無法進行鏈延長反應以提升樹脂的分子量。當預聚合物之末端為芳香族(aromatic)異氰酸酯時，預聚合物進行水分散過程中，由於其 $-NCO$ 官能基與水的反應速率更高，使得水分散後殘餘



五、發明說明 (2)

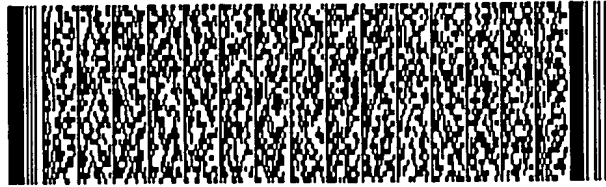
可有效進行鏈延長反應以有效提升PU樹脂分子量的NCO含量更低，導致物性及機械性能不佳，不具商業化價值。

因此，雖然水性PU的發展至今已有五十年，其商業化產品也有二十年以上的歷史，但實際可應用之產品仍必需使用與水反應性較低的脂肪族或環脂族(cycloaliphatic)二異氰酸酯例如：二異氰酸異佛爾酮酯(isophorone diisocyanate ; IPDI)、二異氰酸六亞甲基酯(hexamethylene diisocyanate ; HDI)、二異氰酸4,4'-二環己基甲烷酯(4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate ; H₁₂MDI)等，然而由於這些二異氰酸酯的價格相當高，使得水性PU的原料成本較溶劑型PU高得多，因此下游廠商在成本的考量下不願意使用較昂貴的水性PU取代溶劑型PU。應用芳香族二異氰酸酯，尤其是二異氰酸甲苯酯(toluene diisocyanate ; TDI)的水性PU是全世界積極投入開發的產品，然而由於芳香族二異氰酸酯的NCO官能基與水的反應性太高而沒有成功。

先前技藝：

為解決上述問題，習知技術中大多數是在芳香族二異氰酸酯中混合與水反應性較低但原料成本較高的脂肪族或環脂族二異氰酸酯，以克服水分散後NCO與水迅速作用而驟減的困難，但是如此一來，反而達不到原來降低成本的目的。

例如US 5,714,561、US 5,852,105、US 5,905,113、EP 738,750、EP 682,049、CA 2,132,905、US



五、發明說明 (3)

5,334,690、US 5,231,130 導入部分的脂肪族二異氰酸酯，如 H_{12} MDI、HDI、二異氰酸四亞甲基二甲苯酯 (tetramethylene xylene diisocyanate; TMXDI)，以製造含TDI之水性PU；此外，專利DE 19,719,925A1、DE 19,719,924A1、US 5,770,264、JP 08-337,767A2、JP 07-268,055A2、JP 07-165,855A2、US 5,470,907A、CA 2,081,414A4、JP 65-255,587A2、JP 05-051,430A2、JP 04-103,614A2 則是使用不合乎經濟效應及環保訴求的丙酮法製程合成含TDI的水性PU，使得產品的製程非常繁複耗時，且因需減壓除去丙酮反而造成大量的有機溶劑廢液及消耗大量能量；此外，尚有複雜的特殊製程如 US 5,714,561 及US 5,306,764、US 4,497,932A、JP 05-222,139、JP 05-222,139A2、WO 9,847,975A1 都因其製程繁複，原料價格更昂貴，亦不符合製造可與溶劑型PU一爭長短的價廉水性PU。

發明概述：

本發明的主要目的就是提供一種水性PU及其製法，以克服末端基為芳香族異氰酸酯之預聚合物分散至水中時，異氰酸酯官能基與水大量反應而降低有效鏈延長之問題。

本發明的另一目的就是提供一種水性PU及其製法，其使用芳香族異氰酸酯進行預聚合反應，不需添加脂肪族或環脂族二異氰酸酯或其他反應物。

本發明的再一目的就是提供一種水性PU及其製法，所得之水性PU具有優異之儲存安定性與優異的機械性質。

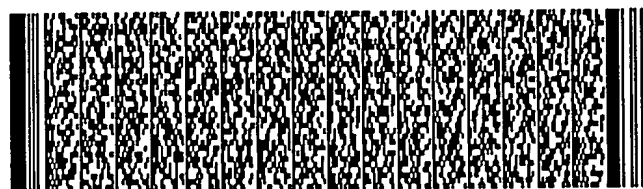


五、發明說明 (4)

本發明的又一目的就是提供一種水性PU及其製法，以應用於工業塗裝及合成皮或織物表面處理。

為達上述目的，本發明製程之特徵之一係將芳香族二異氰酸酯與可形成親水性官能基之具活性氫之化合物先行反應，再加入多元醇以進行預聚合反應，使得親水性官能基能平均的分配在預聚合物的鏈段中，且因該末端NCO官能基相對較疏水，故具反應性的NCO官能基會由於上述製程控制而被包埋在捲曲鏈段的相對內部，故預聚合物在水中分散後可有效降低NCO官能基與水的反應，獲得穩定之分散液。本發明之製程中接著藉嚴密控制NCO含量之變化，使在預聚合物的末端NCO基與水大量反應之前，迅速使水性PU中之PU與具活性氫之鏈延長劑反應，以獲得高分子量的水性PU樹脂。如上述，本發明製程之另一特徵，即在預聚合物於水中分散形成穩定之分散液之時，嚴密的控制於NCO官能基含量的範圍在0.8至8.0 wt%(以整體反應物為基準)之間時，添加0.1~5wt.%的鏈延長劑，以獲得最有效之鏈延長並獲得儲存安定性優異之水性PU分散液。

上述水分散後分散液之NCO值的測定，由於水的干擾，無法用傳統之Di-n-butylamine反滴定法測定，必需用紅外光譜測量，再做內部標準化(Normalized)之比對，詳細敘述如下：將水分散後之水性PU分散液直接均勻的塗抹於紅片表面，迅速測定其紅外光譜。由於樣品的厚度不同，無法直接將位於 $2260\sim 2280\text{cm}^{-1}$ 的NCO官能基吸收峰進行比對，必需將樣品位於 $2260\sim 2280\text{cm}^{-1}$ 間的NCO吸收強



五、發明說明 (5)

度，除以同一樣品位於 $2940\sim 2950\text{cm}^{-1}$ 的CH Stretching吸收強度以得標準化(Normalized)的吸收強度

($I_{\text{NCO-Normalized}}$)。本案所得之水性PU分散液室溫儲存安定性 >1 年，且其機械性質優異。在本發明之較佳實施例中，水性PU乾膜之抗張強度可達 $400\text{kg}/\text{cm}^2$ ；最大延伸率可達400%；100%模數可達 $80\text{Kg}/\text{cm}^2$ 。

發明詳細說明：

本發明之水性PU中之PU係由下列(a)~(c)成分先以預聚合物混合法(prepolymer mixing process)反應：

(a) 10~40重量百分比之芳香族二異氰酸酯；

(b) 30~80重量百分比之多元醇；以及

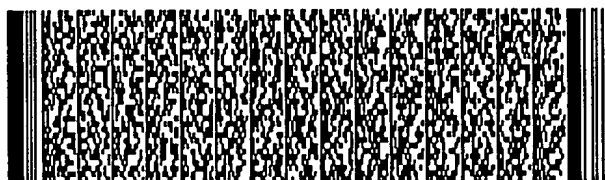
(c) 1~15重量百分比之可形成親水性官能基之具活性氫之化合物；

再將預聚合物中和並於水中分散後，再以

(d) 0.1~5重量百分比之具活性氫之鏈延長劑鏈延長而得。

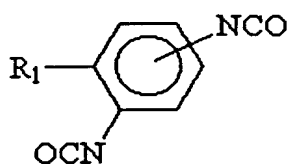
應注意的是，習知技術中為形成含芳香族二異氰酸酯的水性PU都需要額外加入脂肪族或環脂族二異氰酸酯、或壓克力樹脂等成分，但本發明之上述反應物中並不包含這些成分。

根據本發明之特徵之一，成分(a)係單獨使用低價的芳香族二異氰酸酯而不需配合加入昂貴的脂肪族或環脂族二異氰酸酯。本發明所使用之芳香族二異氰酸酯(a)至少具有一芳香環，例如苯基(phenyl)、聯苯基(biphenyl)、

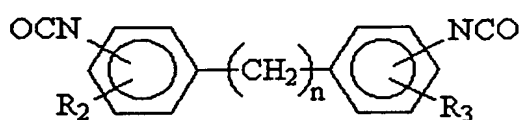


五、發明說明 (6)

萘基(naphthyl)等。芳香環上可更包括：鹵素、硝基、氰基、烷基、烷氧基、鹵烷基、羥基、羧基、醯胺基、胺基等取代基。較佳者，芳香族二異氰酸酯(a)為擇自下式(I)、(II)及其混合物所組成之族群：



(I)

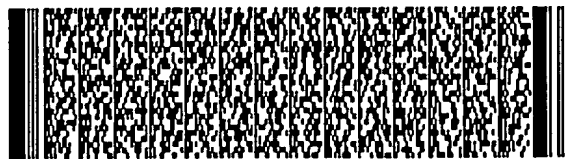


(II)

其中 R_1 為氫或 C_{1-6} 烷基； R_2 及 R_3 可為相同或不同，且獨立地為氫， C_{1-6} 烷基， C_{1-6} 烷氧基，或 C_6 芳香基； n 為0~3之整數。

適用於本發明之芳香族二異氰酸酯例如有二異氰酸甲苯酯(toluene diisocyanate; TDI)、對-二異氰酸苯酯(p-phenylene diisocyanate; PPDI)、二異氰酸4,4'-二苯基甲烷酯(4,4'-diphenylmethane diisocyanate; MDI)、二異氰酸p,p'-二苯基酯(p,p'-bisphenyl diisocyanate; BPDI)等。

在本發明中亦可使用一種以上之芳香族二異氰酸酯，或者與其二聚物或三聚物混合使用。舉例而言，成分(a)可包括(a1)TDI或PPDI與(a2)MDI或BPDI的混合物，且其中(a1)TDI或PPDI最好佔此二異氰酸酯混合物的30 Mol %以上。在本發明中，成分(a)亦可包含芳香族二異氰酸酯的

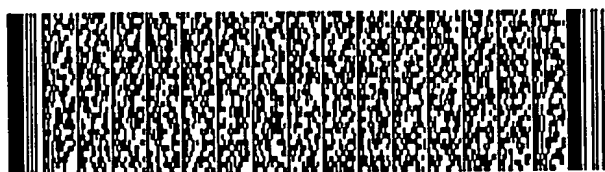


五、發明說明 (7)

二聚物或三聚物，例如成分(a)可為(a1)TDI或PPDI與(a2)TDI或PPDI之二聚物或三聚物的混合物，且其中(a1)TDI或PPDI最好佔此二異氰酸酯混合物的30 Mol %以上。

依照本發明之水性PU，成分(b)為多元醇。本發明所使用之多元醇可為雙官能基或多官能基之多元醇，包括聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚己內酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇等，其中較佳者例如丁二醇-己二酸共聚物[poly(butanediol-co-adipate) glycol ; PBA]、聚丁二醇(polytetramethylene glycol ; PTMEG)、己二醇-己二酸共聚物[Poly(hexanediol-co-adipate) glycol ; PHA]、乙烯-己二酸共聚物[Poly(ethylene-co-adipate) glycol ; PEA]、聚丙二醇(Polypropylene Glycol)、聚乙二醇(Polyethylene Glycol)。多元醇的數目平均分子量範圍在200~6,000之間，較佳在600~3,000之間。在本發明中可使用一種或一種以上之多元醇進行反應。

本發明之成分(c)為可形成親水性官能基之具活性氫之化合物，該親水性官能基例如是 COO^- 、 SO_3^- 、 NR_4^+ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 等。適當的化合物包括二羥甲基丙酸(dimethylol propionic acid ; DMPA)、二羥甲基丁酸(dimethylol butanoic acid ; DMBA)、聚環氧乙二醇(polyethylene oxide glycol)、雙(羥基乙基)胺(Bis(hydroxyethyl) Amine)、3-雙(羥基乙基)胺基丙烷磺酸鈉(Sodium



五、發明說明 (8)

3-bis(hydroxyethyl)aminopropanesulfonate)等。在本發明的反應中可使用一種或一種以上之上述化合物以形成親水性官能基。

本發明之成分(d)為一鏈延長劑。此處所使用之鏈延長劑並無特別限制，可使用習知技術中之鏈延長劑，常用者包括具雙官能基、三官能基或四官能基之胺類。較佳者，例如有 $H_2N-(CH_2)_m-NH_2$ ，其中m為0~12之整數、2-甲基-1,5-戊二胺(2-Methyl-1,5-pentamethylene diamine)、二亞乙基三胺(diethylene triamine; DETA)或三亞乙基四胺(triethylene tetraamine; TETA)。較佳之鏈延長劑為乙二胺。

本發明之水性PU的製法，包括下列步驟：

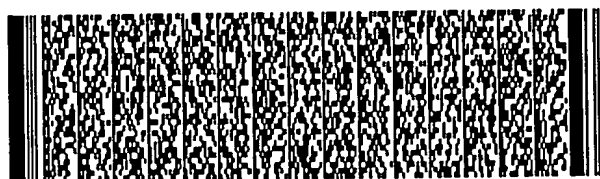
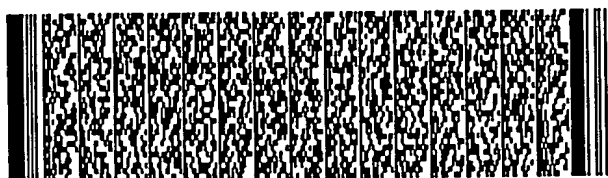
(A) 將(a) 10~40重量百分比之芳香族二異氰酸酯；及(c) 1~15重量百分比之可形成親水性官能基之具活性氫之化合物進行二異氰酸酯親水化反應；

(B) 將上述具親水性官能基之二異氰酸酯與(b) 30~80重量百分比之多元醇進行預聚合反應，形成一預聚合物；

(C) 將該預聚合物中和後於水中分散，形成分散液及

(D) 在該分散液之NCO官能基含量為0.8~8.0wt.%範圍內時，加入(d) 0.1~5重量百分比之鏈延長劑進行鏈延長反應，以形成一水性聚胺酯。

在本發明之製法中，步驟(A)之反應溫度控制在40至90℃，較佳者應控制在60℃以下，以避免反應在過高的溫



五、發明說明 (9)

度下進行，會導致親水性官能基分佈不均，使後續水分散效果不佳。步驟(B)預聚合反應之溫度亦控制在40至90℃間，持續一適當時間後，將反應溫度控制至70℃以下並添加如三乙胺之中和劑以進行步驟(C)中和反應，再將此已中和並具親水性之預聚合物加入劇烈攪拌的水中，以進行適度的水分散。

步驟(D)係進行一鏈延長反應，本發明之鏈延長反應係在水相中進行。當分散液之NCO官能基含量在0.8至8.0重量百分比的範圍內加入經水稀釋的鏈延長劑，以進行鏈延長反應。鏈延長反應可在室溫下進行，亦可加溫進行。最後依加入水量，可得到一可調整固形份的水性PU分散液，一般固形份約10~55 wt%。

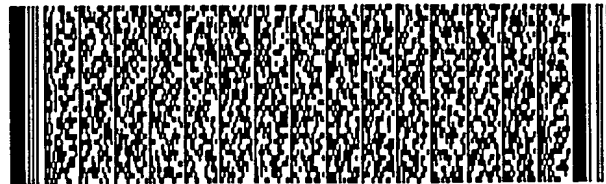
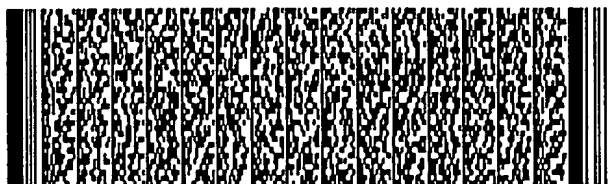
相較於習知技術，本發明由於特殊之製程設計，可獲得具高分子量、高機械性質之水性PU。

根據本發明所製成之PU乾膜，由於製程設計，可進行有效鏈延長之NCO官能基含量較高，而且精確監測鏈延長劑加入前NCO之含量，其抗張強度至少大於320kg/cm²，最大延伸率至少大於320%。在較佳實施例中，PU乾膜之抗張強度可達400kg/cm²以上，最大延伸率可達400%以上，100%模數可達80kg/cm²，性質極佳。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉出較佳實施例作詳細說明如下：

實施例1：

將14.07 g 之二羥甲基丙酸(Dimethylol propionic



五、發明說明 (10)

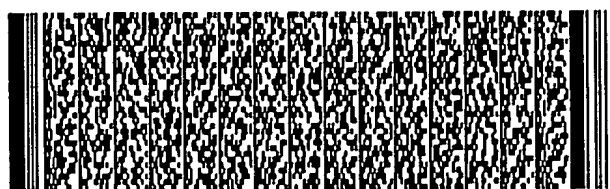
acid;DMPA)及33.33 g 之N-甲基吡咯酮(N-methyl pyrrolidone; NMP)於通有氮氣保護的反應槽中攪拌均勻，待上述原料呈均一相時，將67.15 g之80:20混合比例之2,4-及2,6-二異氰酸甲苯酯(Toluene diisocyanate ; TDI)加入反應槽中，60℃下反應1.5小時後，加入218.78 g 之丁二醇-己二酸共聚物

[Poly(butanediol-co-adipate) glycol;PBA]

(Mn=2,000)，在60℃繼續反應4小時後，將反應槽的溫度降至50℃並添加10.6 g之三乙胺(Triethylamine ;TEA)進行中和反應20分鐘。將已中和並具親水性之預聚合物270 g迅速加入攪拌速率為500rpm的560 g去離子水中進行水分散，在NCO值降至1.47wt%之前，加入經水稀釋的乙二胺(Ethylene diamine;EDA) 3.04 g，以進行鏈延長反應。鏈延長反應於室溫持續2小時，獲得一固形份為30 wt%的水性PU分散液。所得之乾膜為一高光澤透明之薄膜，其耐甲苯擦拭性可達100次；抗張強度為323 Kg/cm²；100%模數為88 Kg/cm²；最大延伸率為330%。

實施例2：

將14.07 g 之DMPA及33.33 g 之NMP於通有氮氣保護的反應槽中攪拌均勻，待上述原料呈均一相時，將71.62 g之80:20混合比例之2,4-及2,6-TDI加入反應槽中，在60℃下反應1.5小時後，加入233.37g之聚丁二醇(Polytetramethylene Glycol;PTMEG)(Mn=1,000)，繼續反應4小時後，將反應槽的溫度降至50℃並添加10.6 g之



五、發明說明 (11)

TEA，進行中和反應20分鐘。將已中和並具親水性之預聚合物270 g迅速加入攪拌速率為500rpm的450 g去離子水中，進行水分散，在NCO值降至2.03 wt%之前，加入經水稀釋的EDA 3.10 g，以進行鏈延長反應。鏈延長反應於室溫持續2小時，獲得一固形份為33 wt%的水性PU分散液。所得之乾膜不溶於MEK及甲苯，其耐甲苯擦拭性可達300次；其抗張強度為450 Kg/cm²；100%模數為60 Kg/cm²；最大延伸率為370%。

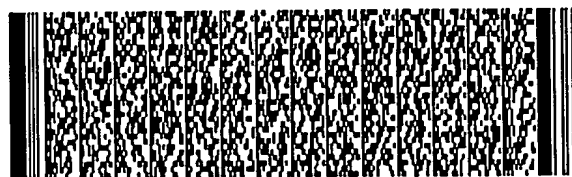
實施例3：

將12.19 g之DMPA及28.9 g之NMP於通有氮氣保護的反應槽中攪拌均勻，待上述原料呈均一相時，將28.19g之80:20混合比例之2,4-及2,6-TDI加入反應槽中，在60℃反應1.5小時後，加入189.61 g之己二醇-己二酸

[Poly(hexanediol-co-adipate) glycol;PHA]

(Mn=2,000)，在60℃反應4小時後，將反應槽的溫度降至50℃並添加9.2 g之TEA，進行中和反應20分鐘。將已中和並具親水性之預聚合物270 g迅速加入攪拌速率為500rpm的400 g去離子水中進行水分散，在NCO值降至1.47 wt%之前，加入經水稀釋的EDA 2.63 g，以進行鏈延長反應。鏈延長反應於室溫持續2小時，獲得一固形份為35 wt%的水性PU分散液。所得之乾膜不溶於MEK及甲苯，耐甲苯擦拭性可達300次；其抗張強度為410 Kg/cm²；100%模數為60 Kg/cm²；最大延伸率為380%。

實施例4：

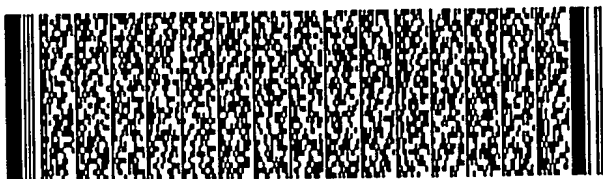


五、發明說明 (12)

將16.88 g 之DMPA及31.1 g 之NMP於通有氮氣保護的反應槽中攪拌均勻，待上述原料呈均一相時，將69.75 g 之80:20混合比例之2,4-及2,6-TDI加入反應槽中，在60℃反應1.5小時後，加入193.37 g 之PTMEG (Mn=2,000)，在60℃繼續反應4小時後，將反應槽的溫度降至50℃並添加12.7 g 之TEA，進行中和反應20分鐘。將已中和並具親水性之預聚合物270 g 迅速加入攪拌速率為500rpm的490 g 去離子水中進行水分散，在NCO值降至1.62 wt%之前，加入經水稀釋的EDA 2.88 g，以進行鏈延長反應。鏈延長反應於室溫持續2小時，獲得一固形份為27 wt%的水性PU分散液。所得之乾膜耐甲苯擦拭性可達600次；其抗張強度為400 Kg/cm²；100%模數為80 Kg/cm²；最大延伸率為400%。

實施例5：

將6.70 g 之 DMPA及50.0 g 之NMP於通有氮氣保護的反應槽中攪拌均勻，待上述原料呈均一相時，將25.01 g 之二異氰酸4,4'-二苯基甲烷酯(4,4'-diphenylmethane diisocyanate;MDI) 加入反應槽中，在60℃反應1.5小時後，加入152.68 g 聚丙二醇 (Polypropylene Glycol;PPG) (Mn=2,000)，在60℃繼續反應4小時後，再加入40.62 g 之80:20混合比例之2,4-及2,6-TDI，60℃反應2.5小時後，降溫至50℃，加入5.05 g 之TEA進行中和20分鐘後，將已中和並具親水性之預聚合物190 g 迅速加入攪拌速率為500rpm的182 g 去離子水中進行水分散，在NCO



五、發明說明 (13)

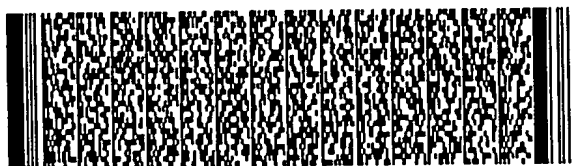
值降至1.91wt%之前，加入經水稀釋的EDA 2.14 g，以進行鏈延長反應。鏈延長反應於室溫持續2小時，獲得一固形份為45 wt%的水性PU分散液。所得之乾膜不溶於MEK及NMP，其耐甲苯擦拭性可達1,000次。

實施例6：

將10.85 g之DMPA及60.0 g之NMP於通有氮氣保護的反應槽中攪拌均勻，待上述原料呈均一相時，將34.29 g之MDI加入反應槽中，在60℃反應1.5小時後，加入133.35 g PTMEG ($M_n=1,000$)，繼續在60℃下反應4小時，再加入35.80 g之80:20混合比例之2,4-及2,6-TDI，60℃反應2.5小時後，降溫至50℃，加入8.18 g之TEA進行中和20分鐘。將已中和並具親水性之預聚合物200 g迅速加入攪拌速率為500rpm的214 g去離子水中進行水分散，在NCO值降至1.53 wt %之前，加入經水稀釋的EDA 1.52 g，以進行鏈延長反應。鏈延長反應於室溫持續2小時，獲得一固形份為20 wt%的水性PU分散液。所得之乾膜不溶於MEK及NMP。

實施例7：

將12.06 g之DMPA及50.0 g之NMP於通有氮氣保護的反應槽中攪拌均勻，待上述原料呈均一相時，將21.47 g之MDI加入反應槽中，在60℃反應1.5小時後，加入153.07 g PTMEG ($M_n=2,000$)，繼續控制反應槽內的溫度維持在60℃以下反應4小時，再加入35.80 g之80:20混合比例之2,4-及2,6-TDI，反應溫度控制在60℃，反應約2.5



五、發明說明 (14)

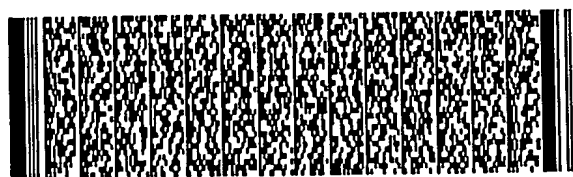
小時後，降溫至50℃，加入9.1 g之TEA進行中和20分鐘後，將已中和並具親水性之預聚合物200 g迅速加入攪拌速率為500rpm的241 g去離子水中進行水分散，在NCO值降至1.36 wt %之前，加入經水稀釋的EDA 1.51 g，以進行鏈延長反應。鏈延長反應於室溫持續2小時，獲得一固形份為35 wt%的水性PU分散液。所得之乾膜不溶於MEK及NMP，其耐MEK擦拭性可達1,000次。

實施例8：

將10.72 g之DMPA及80.2 g之NMP於通有氮氣保護的反應槽中攪拌均勻，待上述原料呈均一相時，將40.0 g之MDI加入反應槽中，在60℃反應1.5小時後，加入80.0 g PBA ($M_n=1,000$)，繼續控制反應槽內的溫度維持在60℃反應4小時後，再加入27.84 g之80:20混合比例之2,4-及2,6-TDI。反應溫度控制在60℃，反應約2.5小時後，降溫至50℃，加入9.87 g之TEA進行中和20分鐘後，將已中和並具親水性之預聚合物190 g迅速加入攪拌速率為500rpm的465 g去離子水中進行水分散，在NCO值降至1.82 wt %之前，加入經水稀釋的EDA 2.86 g，以進行鏈延長反應。鏈延長反應於室溫持續2小時，獲得一固形份為20 wt%的水性PU分散液。所得之乾膜為一透明薄膜，不溶於MEK及NMP。

實施例9：

將26.8 g之DMPA及43.3 g之NMP於通有氮氣保護的反應槽中攪拌均勻，待上述原料呈均一相時，將37.5 g之

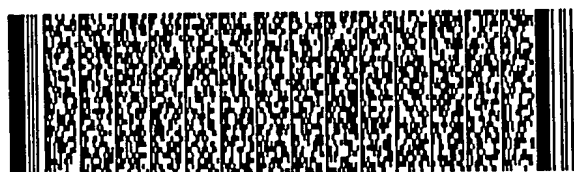


五、發明說明 (15)

MDI 加入反應槽中，在60℃反應1.5小時後，加入100.0 g PBA ($M_n=1,000$)，繼續控制反應槽內的溫度維持在60℃以下，當反應進行4小時後，再加入43.5 g之80:20混合比例之2,4-及2,6-TDI。反應溫度控制在60℃，反應約2.5小時後，降溫至50℃，加入20.2 g之TEA進行中和20分鐘後，將已中和並具親水性之預聚合物180 g迅速加入攪拌速率為500rpm的540 g去離子水中進行水分散，在NCO值降至1.17 wt%之前，加入經水稀釋的EDA 1.28 g，以進行鏈延長反應。鏈延長反應於室溫持續2小時，獲得一固形份為20 wt%的水性PU分散液。所得之乾膜不溶於MEK及NMP，其耐甲苯擦拭性可達1,000次。

實施例10：

將16.80 g之DMPA及40.0 g之NMP於通有氮氣保護的反應槽中攪拌均勻，待上述原料呈均一相時，將40.0 g之MDI加入反應槽中，在60℃反應1.5小時後，加入80.0 g PTMEG ($M_n=1,000$)，繼續控制反應槽內的溫度維持在60℃，當反應進行4小時後，再加入27.84 g之80:20混合比例之2,4-及2,6-TDI。反應溫度控制在60℃，反應約2.5小時後，降溫至50℃，加入9.87 g之TEA進行中和20分鐘後，將已中和並具親水性之預聚合物150 g迅速加入攪拌速率為500rpm的450 g去離子水中進行水分散，在NCO值降至1.73 wt%之前，加入經水稀釋的EDA 2.10 g，以進行鏈延長反應。鏈延長反應於室溫持續2小時，獲得一固形份為20 wt%的水性PU分散液。其抗張強度為400 Kg/cm²；



五、發明說明 (16)

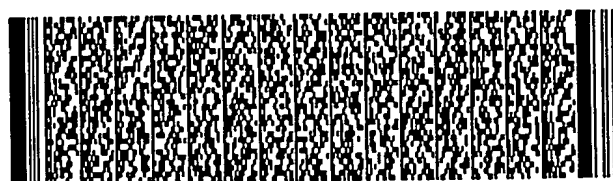
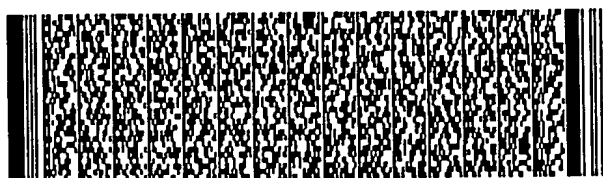
100%模數為 160 Kg/cm²; 最大延伸率為 330%。

實施例11：

將13.4 g之 DMPA及36.2 g 之NMP於通有氮氣保護的反應槽中攪拌均勻，待上述原料呈均一相時，將40.0 g之MDI加入反應槽中，在60℃反應1.5小時後，再加入PTMEG (Mn=1,000) 100.0 g，反應繼續進行約兩個小時後，再加入34.8 g之80:20混合比例之2,4-及2,6-TDI。反應溫度控制在60℃，反應2.5小時後，降溫至50℃，加入10.1 g之TEA中和20分鐘後，將已中和並具親水性之預聚合物150 g迅速加入攪拌速率為500rpm的690.0g去離子水中進行水分散，在NCO值降至2.10 wt%之前，加入經水稀釋的EDA 2.86g，以進行鏈延長反應。鏈延長反應於室溫持續2小時，獲得一固形份為15 wt%的水性PU分散液。所得之乾膜不溶於MEK及NMP，乾膜耐甲苯擦拭性可達1,000次；其抗張強度為420 Kg/cm²；100%模數為 140 Kg/cm²；最大延伸率為 380%。

實施例12：

將5.03 g 之DMPA加入127.13 g之80:20混合比例之2,4-及2,6-TDI 於通有氮氣保護的反應槽中開始反應，在60℃反應1.5小時後，加入117.84 g 之PPG(Mn=600)，繼續控制反應槽內的溫度維持在60℃反應進行4小時後，將反應槽的溫度降至50℃並添加4.2 g之TEA進行中和反應20分鐘。將已中和並具親水性之預聚合物160 g迅速加入攪拌速率為500rpm的630 g去離子水中進行水分散，在NCO值降



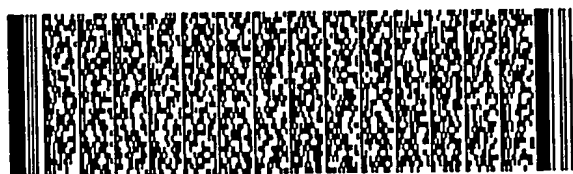
五、發明說明 (17)

至4.62 wt%之前，加入經水稀釋的EDA 4.31g，以進行鏈延長反應。鏈延長反應於室溫持續2小時，獲得一固形份為20 wt%的水性PU分散液。

實施例13：

將5.63 g 之DMPA加入151.69 g之80:20混合比例之2,4-及2,6-TDI於通有氮氣保護的反應槽中開始反應，在60℃反應1.5小時後，加入122.68 g 之PPG(Mn=600)，繼續控制反應槽內的溫度維持在60℃，當反應進行4小時後，將反應槽的溫度降至50℃並添加5.0 g之TEA進行中和反應20分鐘。將已中和並具親水性之預聚合物180 g迅速加入攪拌速率為500rpm的700 g去離子水中進行水分散，在NCO值降至5.41 wt%之前，加入經水稀釋的EDA 5.57 g，以進行鏈延長反應。鏈延長反應於室溫持續2小時，獲得一固形份為20 wt%的水性PU分散液。乾膜耐甲苯擦拭性可達1,000次。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。



六、申請專利範圍

1. 一種水性聚胺酯(PU)，其係由下列(a)~(c)成分先進行預聚合反應生成一預聚合物：

(a) 10~40 重量百分比之芳香族二異氰酸酯；

(b) 30~80 重量百分比之多元醇；以及

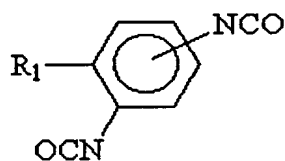
(c) 1~15 重量百分比之可形成親水性官能基之具活性氫之化合物；

再將該預聚合物中和並於水中分散後，以

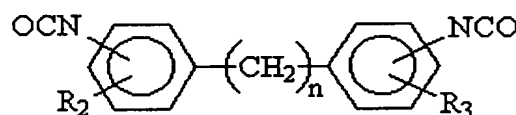
(d) 0.1~5 重量百分比之具活性氫之鏈延長劑鏈延長而得。

2. 如申請專利範圍第1項所述之水性聚胺酯，其中該芳香族二異氰酸酯至少具有一苯基、聯苯基或萘基。

3. 如申請專利範圍第1項所述之水性聚胺酯，其中該芳香族二異氰酸酯係擇自下式(I)、(II)及其混合物所組成之族群：



(I)



(II)

其中R₁為氫或C₁₋₆烷基；R₂及R₃可為相同或不同，且獨立地為氫，C₁₋₆烷基，C₁₋₆烷氧基，或C₆芳香基；n為0~3之整數。

4. 如申請專利範圍第1項所述之水性聚胺酯，其中該芳香族二異氰酸酯為二異氰酸甲苯酯(toluene

六、申請專利範圍

diisocyanate ; TDI)。

5. 如申請專利範圍第1項所述之水性聚胺酯，其中該芳香族二異氰酸酯為對-二異氰酸苯酯(p-phenylene diisocyanate ; PPDI)。

6. 如申請專利範圍第1項所述之水性聚胺酯，其中該芳香族二異氰酸酯為二異氰酸4,4'-二苯基甲烷酯(4,4'-diphenylmethane diisocyanate ; MDI)。

7. 如申請專利範圍第1項所述之水性聚胺酯，其中該芳香族二異氰酸酯為二異氰酸p,p'-二苯基酯(p,p'-bisphenyl diisocyanate ; BPDI)。

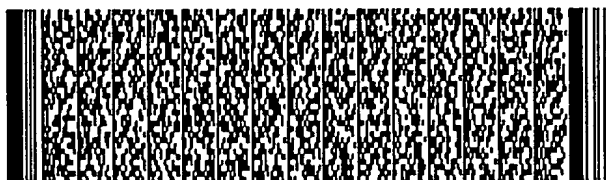
8. 如申請專利範圍第1項所述之水性聚胺酯，其中該芳香族二異氰酸酯為二異氰酸酯單體與其二聚物或三聚物之混合物。

9. 如申請專利範圍第1項所述之水性聚胺酯，其中該芳香族二異氰酸酯為(a1)TDI或PPDI與(a2)MDI或BPDI的混合物，且其中(a1)TDI或PPDI佔此二異氰酸酯混合物的30 Mol %以上。

10. 如申請專利範圍第1項所述之水性聚胺酯，其中該芳香族二異氰酸酯為(a1)TDI或PPDI與(a2)TDI或PPDI之二聚物或三聚物的混合物，且其中(a1)TDI或PPDI佔此二異氰酸酯混合物的30 Mol %以上。

11. 如申請專利範圍第1項所述之水性聚胺酯，其中該多元醇之數目平均分子量為200~6,000。

12. 如申請專利範圍第1項所述之水性聚胺酯，其中該



六、申請專利範圍

多元醇為擇自由聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚己內酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇及其混合物所組成之族群。

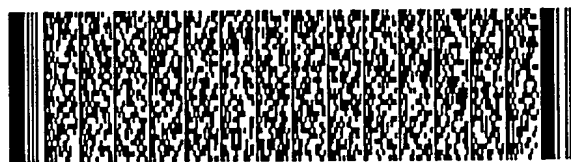
13. 如申請專利範圍第1項所述之水性聚胺酯，其中該親水性官能基為擇自由 COO^- 、 SO_3^- 、 NR_4^+ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 和上述之混合物之族群。

14. 如申請專利範圍第1項所述之水性聚胺酯，其中該可形成親水性官能基之化合物為擇自由二羥甲基丙酸(dimethylol propionic acid; DMPA)、二羥甲基丁酸(dimethylol butanoic acid; DMBA)、聚環氧乙二醇(polyethylene oxide glycol)、雙(羥基乙基)胺(Bis(hydroxyethyl) Amine)、3-雙(羥基乙基)胺基丙烷磺酸鈉(Sodium 3-bis(hydroxyethyl)aminopropanesulfonate)及其混合物所組成之族群。

15. 如申請專利範圍第1項所述之水性聚胺酯，其中該鏈延長劑為具雙官能基、三官能基或四官能基之胺類。

16. 如申請專利範圍第1項所述之水性聚胺酯，其中該鏈延長劑為 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}_2$ 、2-甲基-1,5-戊二胺(2-Methyl-1,5-pentamethylene diamine)、二亞乙基三胺(diethylene triamine; DETA)或三亞乙基四胺(triethylene tetraamine; TETA)，其中m為0~12之整數。

17. 如申請專利範圍第1項所述之水性聚胺酯，其所製



六、申請專利範圍

成之乾膜之抗張強度大於 320kg/cm^2 ；最大延伸率大於320%。

18. 一種水性聚胺酯(PU)的製造方法，包括下列步驟：

(A) 將(a) 10~40重量百分比之芳香族二異氰酸酯；及(c) 1~15重量百分比之可形成親水性官能基之具活性氫之化合物進行二異氰酸酯親水化反應；

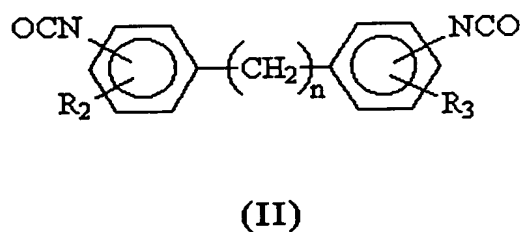
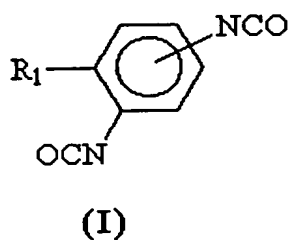
(B) 將上述具親水性官能基之二異氰酸酯與(b) 30~80重量百分比之多元醇進行預聚合反應，形成一預聚合物；

(C) 將該預聚合物中和後於水中分散，形成分散液；及

(D) 在該分散液之NCO官能基含量為0.8~8.0wt.%範圍內時，加入(d) 0.1~5重量百分比之鏈延長劑進行鏈延長反應，形成一水性聚胺酯。

19. 如申請專利範圍第18項所述之製造方法，其中步驟(A)之反應溫度在40至90℃。

20. 如申請專利範圍第18項所述之製造方法，其中該芳香族二異氰酸酯係擇自下式(I)、(II)及其混合物所組成之族群：



六、申請專利範圍

其中 R_1 為氫或 C_{1-6} 烷基； R_2 及 R_3 可為相同或不同，且獨立地為氫， C_{1-6} 烷基， C_{1-6} 烷氧基，或 C_6 芳香基； n 為0~3之整數。

21. 如申請專利範圍第18項所述之製造方法，其中該芳香族二異氰酸酯為二異氰酸甲苯酯(toluene diisocyanate；TDI)。

22. 如申請專利範圍第18項所述之製造方法，其中該芳香族二異氰酸酯為對-二異氰酸苯酯(p-phenylene diisocyanate；PPDI)。

23. 如申請專利範圍第18項所述之製造方法，其中該芳香族二異氰酸酯為二異氰酸4,4'-二苯基甲烷酯(4,4'-diphenylmethane diisocyanate；MDI)。

24. 如申請專利範圍第18項所述之製造方法，其中該芳香族二異氰酸酯為二異氰酸p,p'-二苯基酯(p,p'-bisphenyl diisocyanate；BPDI)。

25. 如申請專利範圍第18項所述之製造方法，其中該芳香族二異氰酸酯為二異氰酸酯單體與其二聚物或三聚物之混合物。

26. 如申請專利範圍第18項所述之製造方法，其中該芳香族二異氰酸酯為(a1)TDI或PPDI與(a2)MDI或BPDI的混合物，且其中(a1)TDI或PPDI佔此二異氰酸酯混合物的30 Mol %以上。

27. 如申請專利範圍第18項所述之製造方法，其中該芳香族二異氰酸酯為(a1)TDI或PPDI與(a2)TDI或PPDI之



六、申請專利範圍

二聚物或三聚物的混合物，且其中(a1)TDI或PPDI佔此二異氰酸酯混合物的30 Mol %以上。

28. 如申請專利範圍第18項所述之製造方法，其中該多元醇之數目平均分子量為200~6,000。

29. 如申請專利範圍第18項所述之製造方法，其中該多元醇為擇自由聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚己內酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇及其混合物所組成之族群。

30. 如申請專利範圍第18項所述之製造方法，其中該親水性官能基為擇自由 COO^- 、 SO_3^- 、 NR_4^+ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 和上述之混合物之族群。

31. 如申請專利範圍第18項所述之製造方法，其中該可形成親水性官能基之化合物為擇自由二羥甲基丙酸(dimethylol propionic acid; DMPA)、二羥甲基丁酸(dimethylol butanoic acid; DMBA)、聚環氧乙二醇(polyethylene oxide glycol)、雙(羥基乙基)胺(Bis(hydroxyethyl) Amine)、3-雙(羥基乙基)胺基丙烷磺酸鈉(Sodium 3-bis(hydroxyethyl)aminopropanesulfonate)及其混合物所組成之族群。

32. 如申請專利範圍第18項所述之製造方法，其中該鏈延長劑為具雙官能基、三官能基或四官能基之胺類。

33. 如申請專利範圍第18項所述之製造方法，其中該鏈延長劑為 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}_2$ 、2-甲基-1,5-戊二胺



六、申請專利範圍

(2-Methyl-1,5-pentamethylene diamine)、二亞乙基三胺(diethylene triamine ; DETA)或三亞乙基四胺(triethylene tetraamine ; TETA)，其中m為0~12之整數。

34. 一種水性聚胺酯(PU)，係經由下列方法製備所得者：

(A) 將(a) 10~40重量百分比之芳香族二異氰酸酯；及(c) 1~15重量百分比之可形成親水性官能基之具活性氫之化合物進行二異氰酸酯親水化反應；

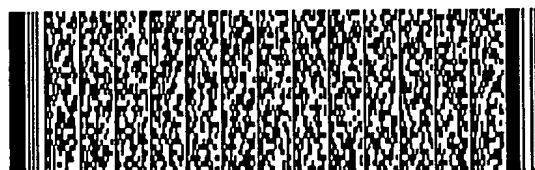
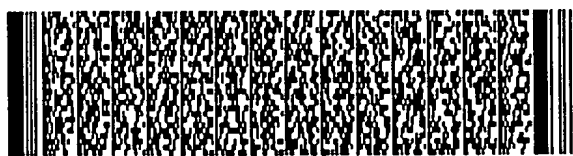
(B) 將上述具親水性官能基之二異氰酸酯與(b) 30~80重量百分比之多元醇進行預聚合反應，形成一預聚合物；

(C) 將該預聚合物中和後於水中分散，形成分散液；及

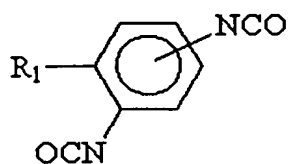
(D) 在該分散液之NCO官能基含量為0.8~8.0wt.%範圍內時，加入(d) 0.1~5重量百分比之鏈延長劑進行鏈延長反應，形成一水性聚胺酯。

35. 如申請專利範圍第34項所述之水性聚胺酯，其中步驟(A)之反應溫度在40至90℃。

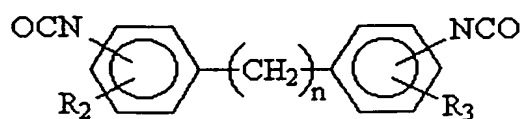
36. 如申請專利範圍第34項所述之水性聚胺酯，其中該芳香族二異氰酸酯係擇自下式(I)、(II)及其混合物所組成之族群：



六、申請專利範圍



(I)



(II)

其中R₁為氫或C₁₋₆烷基；R₂及R₃可為相同或不同，且獨立地為氫，C₁₋₆烷基，C₁₋₆烷氧基，或C₆芳香基；n為0~3之整數。

37. 如申請專利範圍第34項所述之水性聚胺酯，其中該芳香族二異氰酸酯為二異氰酸甲苯酯(toluene diisocyanate；TDI)。

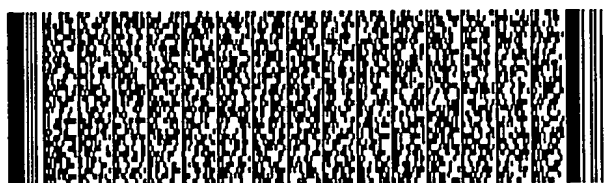
38. 如申請專利範圍第34項所述之水性聚胺酯，其中該芳香族二異氰酸酯為對-二異氰酸苯酯(p-phenylene diisocyanate；PPDI)。

39. 如申請專利範圍第34項所述之水性聚胺酯，其中該芳香族二異氰酸酯為二異氰酸4,4'-二苯基甲烷酯(4,4'-diphenylmethane diisocyanate；MDI)。

40. 如申請專利範圍第34項所述之水性聚胺酯，其中該芳香族二異氰酸酯為二異氰酸p,p'-二苯基酯(p,p'-bisphenyl diisocyanate；BPDI)。

41. 如申請專利範圍第34項所述之水性聚胺酯，其中該芳香族二異氰酸酯為二異氰酸酯單體與其二聚物或三聚物之混合物。

42. 如申請專利範圍第34項所述之水性聚胺酯，其中



六、申請專利範圍

該芳香族二異氰酸酯為(a1)TDI或PPDI與(a2)MDI或BPDI的混合物，且其中(a1)TDI或PPDI佔此二異氰酸酯混合物的30 Mol %以上。

43. 如申請專利範圍第34項所述之水性聚胺酯，其中該芳香族二異氰酸酯為(a1)TDI或PPDI與(a2)TDI或PPDI之二聚物或三聚物的混合物，且其中(a1)TDI或PPDI佔此二異氰酸酯混合物的30 Mol %以上。

44. 如申請專利範圍第34項所述之水性聚胺酯，其中該多元醇之數目平均分子量為200~6,000。

45. 如申請專利範圍第34項所述之水性聚胺酯，其中該多元醇為擇自由聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚己內酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇及其混合物所組成之族群。

46. 如申請專利範圍第34項所述之製造方法，其中該親水性官能基為擇自由 COO^- 、 SO_3^- 、 NR_4^+ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 和上述之混合物之族群。

47. 如申請專利範圍第34項所述之水性聚胺酯，其中該可形成親水性官能基之化合物為擇自由二羥甲基丙酸(dimethylol propionic acid; DMPA)、二羥甲基丁酸(dimethylol butanoic acid; DMBA)、聚環氧乙二醇(polyethylene oxide glycol)、雙(羥基乙基)胺(Bis(hydroxyethyl) Amine)、3-雙(羥基乙基)胺基丙烷磺酸鈉(Sodium 3-bis(hydroxyethyl)aminopropanesulfonate)及其混合

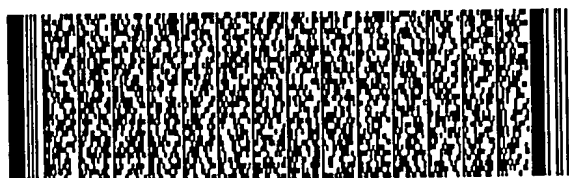
六、申請專利範圍

物所組成之族群。

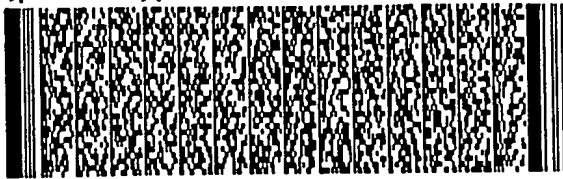
48. 如申請專利範圍第34項所述之水性聚胺酯，其中該鏈延長劑為具雙官能基、三官能基或四官能基之胺類。

49. 如申請專利範圍第34項所述之水性聚胺酯，其中該鏈延長劑為 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}_2$ 、2-甲基-1,5-戊二胺(2-Methyl-1,5-pentamethylene diamine)、二亞乙基三胺(diethylene triamine; DETA)或三亞乙基四胺(triethylene tetraamine; TETA)，其中 m 為0~12之整數。

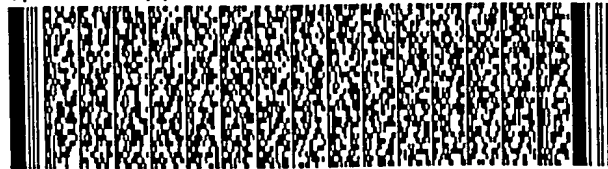
50. 如申請專利範圍第34項所述之水性聚胺酯，其所製成之乾膜之抗張強度大於 $320\text{kg}/\text{cm}^2$ ；最大延伸率大於320%。



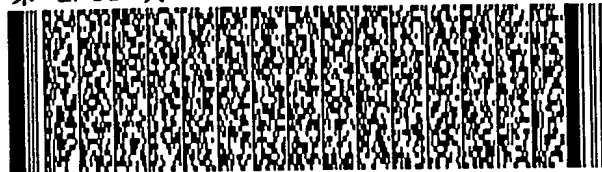
第 1/31 頁



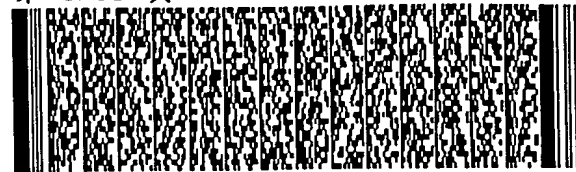
第 2/31 頁



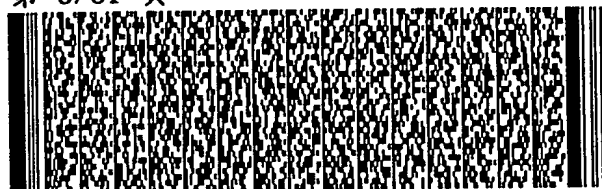
第 2/31 頁



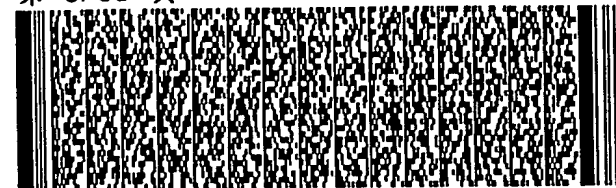
第 3/31 頁



第 5/31 頁



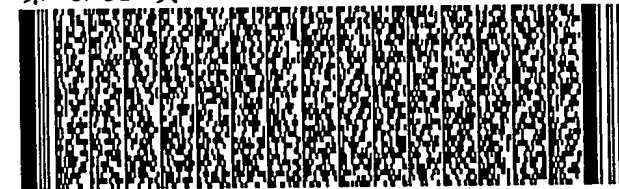
第 5/31 頁



第 6/31 頁



第 6/31 頁



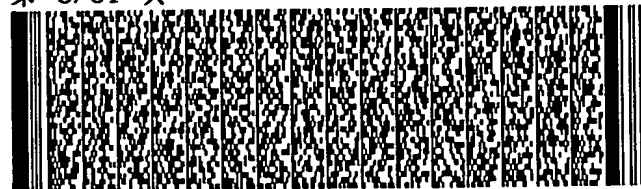
第 7/31 頁



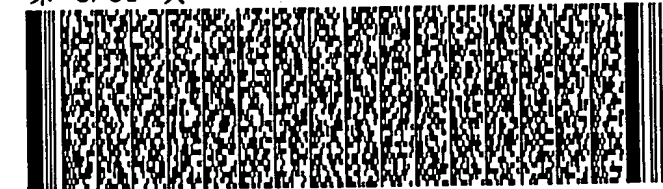
第 7/31 頁



第 8/31 頁



第 8/31 頁



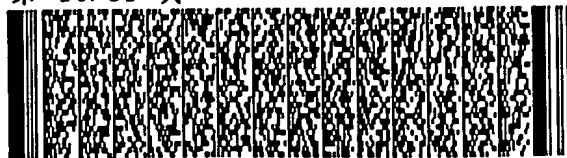
第 9/31 頁



第 9/31 頁



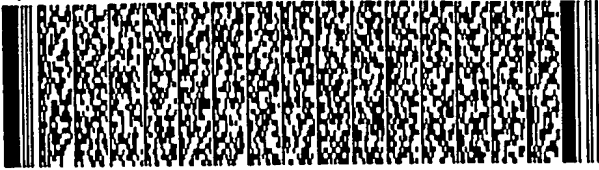
第 10/31 頁



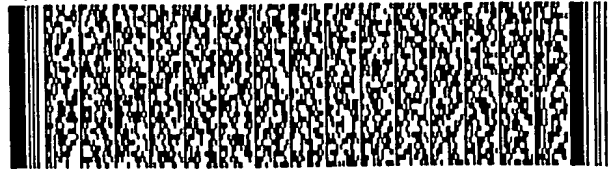
第 10/31 頁



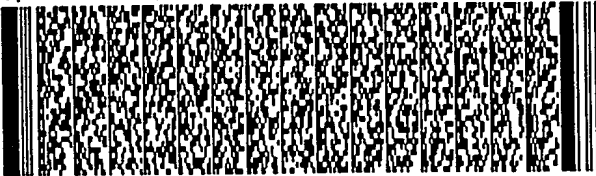
第 11/31 頁



第 11/31 頁



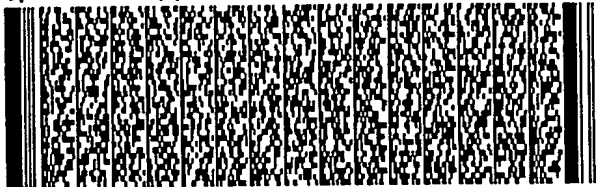
第 12/31 頁



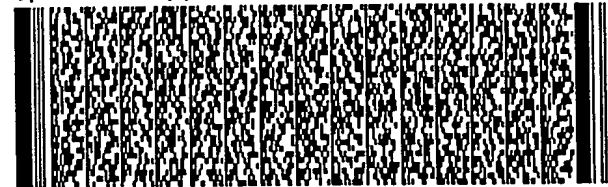
第 12/31 頁



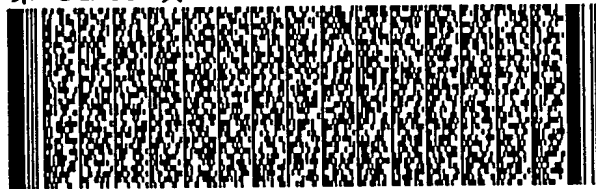
第 13/31 頁



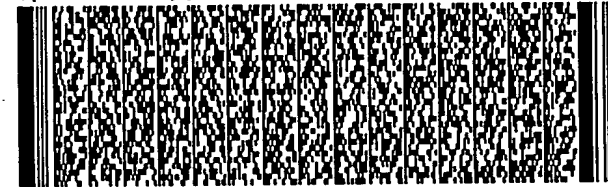
第 13/31 頁



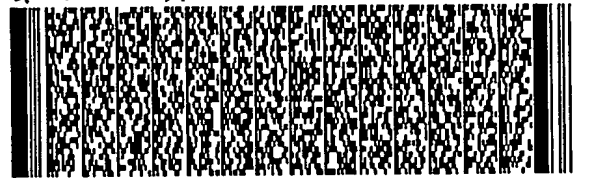
第 14/31 頁



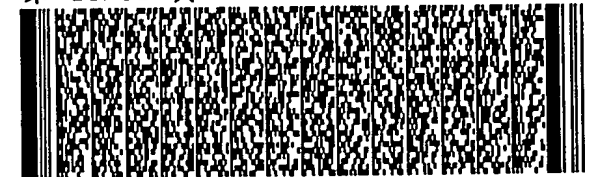
第 14/31 頁



第 15/31 頁



第 15/31 頁



第 16/31 頁



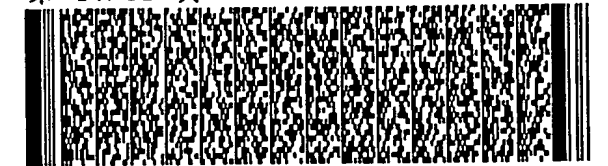
第 16/31 頁



第 17/31 頁



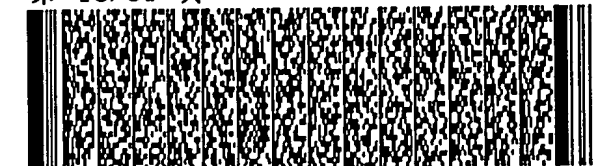
第 17/31 頁



第 18/31 頁



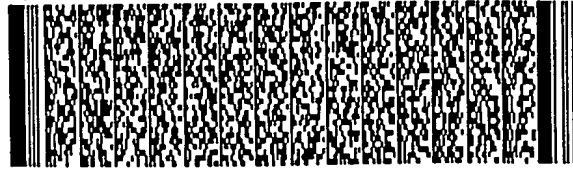
第 18/31 頁



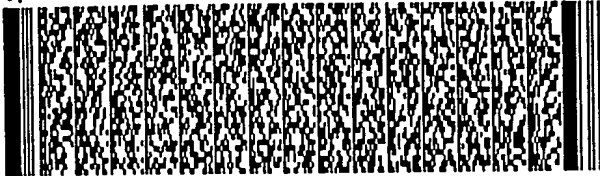
第 19/31 頁



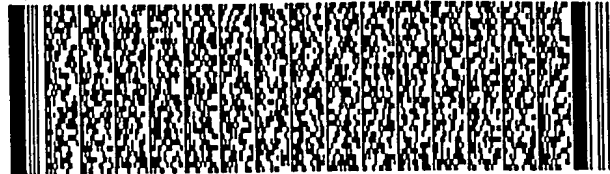
第 19/31 頁



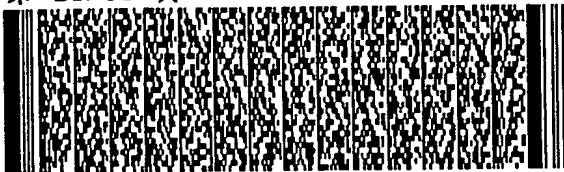
第 20/31 頁



第 20/31 頁



第 21/31 頁



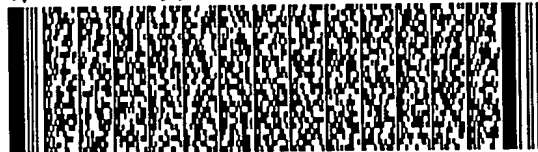
第 21/31 頁



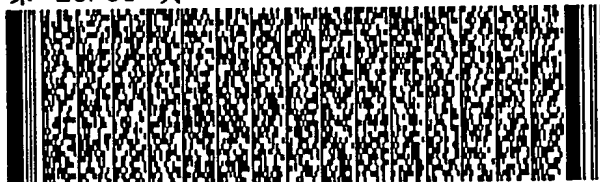
第 22/31 頁



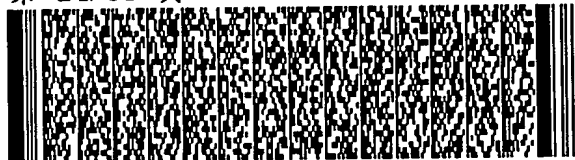
第 22/31 頁



第 23/31 頁



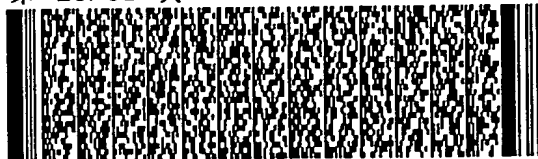
第 24/31 頁



第 24/31 頁



第 25/31 頁



第 25/31 頁



第 26/31 頁



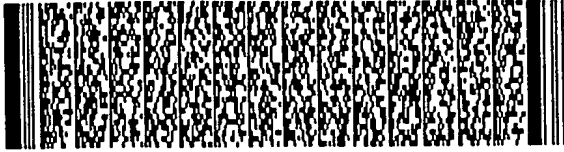
第 27/31 頁



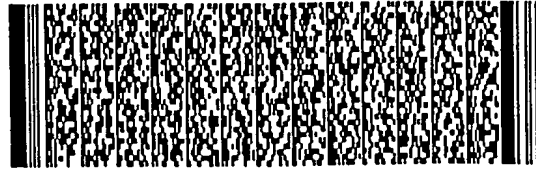
第 27/31 頁



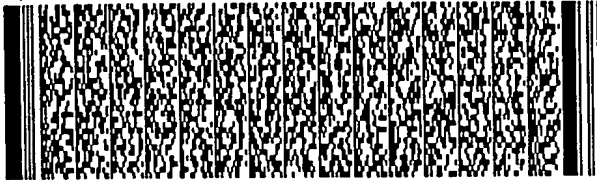
第 28/31 頁



第 28/31 頁



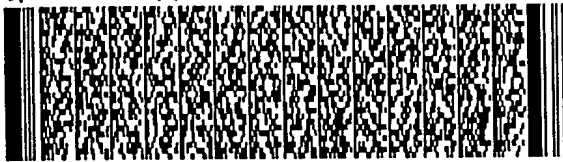
第 29/31 頁



第 30/31 頁



第 30/31 頁



第 31/31 頁

